Ueber

isomere Oxime der Amylenreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der

k. Friedrich-Alexanders-Universität

zu

Erlangen

eingereicht von

PAUL ENGELS

aus Werden a/d. Ruhr.

München.

K. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

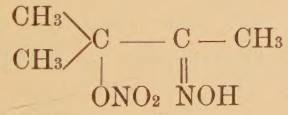
1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0105

Die Additionsfähigkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Olefinreihe mit N_2O_4 und N_2O_3 ist zwar schon längere Zeit bekannt, aber über die Constitution der Produkte war man noch sehr im Unklaren. Lange Zeit hielt man z. B. die durch Addition von N_2O_4 zu Amylen entstehende Verbindung für einen Nitrokörper.[1]) Nachdem durch die Arbeiten V. Meyer's die Eigenschaften der Nitrokörper genauer bekannt geworden waren, nahm man an, dass die genannte Verbindung ein Dinitrit sei, also ein Salpetrigsäureester des Amylenglycols.

Erst Wallach[2]) hat die wahre Constitution des Additionsproduktes von N_2O_4 zu Amylen aufgeklärt, nannte die Verbindung Amylennitrosat und bewies, dass es ein Nitrosonitrat ist von der Formel:

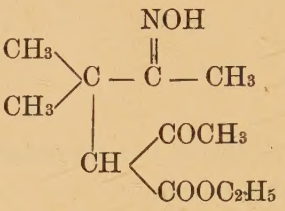


Derselbe Forscher zeigte, dass das Amylennitrosat mit Basen in der Art reagirt, dass an Stelle der Nitratgruppe die Radikale NH_2, NHR, NR_2 treten unter Bildung von

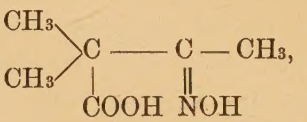
1) Annalen 118,224 u. 119,84.

2) Annalen 241,290.

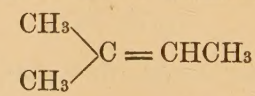
Salpetersäure. Die so entstehende Basenreihe nannte Wallach Nitrolamine. Er zeigte ferner, dass das Amylennitrosat im Stande ist, auch mit anderen Körpern in Wechselwirkung zu treten, wie z. B. mit Acetessigester[1]), der mit der Nitratgruppe ebenfalls Salpetersäure bildet, indem der ganze Acetessigesterrest an deren Stelle tritt.



Mit Cyankalium findet ebenfalls eine analoge Reaktion statt. Es wird ONO_2 durch CN ersetzt. Wallach führte das entstandene Nitril durch Kochen mit Kalihydrat in das entsprechende Amid und die Säure über, die Ketoximdimethylessigsäure



welche durch Kohlensäureabspaltung Methylisopropylketoxim lieferte. Dieselbe Säure erhielt Wallach aus dem Dimethylacetessigester durch Oximiren desselben, Behandeln mit Natriumaethylat und Zersetzen des Natriumsalzes mit Schwefelsäure. Hierdurch war der Nachweis geführt, dass das Amylennitrosat ein Derivat des Trimethyläthylens



ist, was auch damit übereinstimmt, dass nur hochsiedendes Amylen Nitrosat liefert.

Das Vorhandensein der Isonitrosogruppe hat Wallach

1) Annalen 242,307; 248,164.

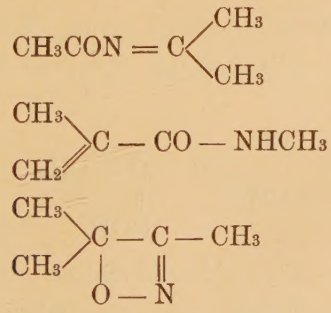
bewiesen durch die Ueberführung der Nitrolamine in Ketobasen, von denen einige z. B. das Amylenketoanilid mit Phenylhydrazin wieder in Reaktion treten.

Wallach fand ferner, dass das Amylennitrosat auch mit Natriumäthylat leicht reagirt unter Bildung eines öligen bald erstarrenden Produktes.

Wahl[1]) unternahm die Untersuchung des Reaktionsproduktes, das sich als ein Gemenge eines angenehm riechenden Oeles mit einer bei 68° und einer bei 111° schmelzenden Verbindung herausstellte. Eine Trennung dieser Verbindungen durch fraktionirte Krystallisation war nicht zu erreichen, wohl aber führte eine Destillation des Produktes mit Wasserdampf zum Ziele, da die bei 68° schmelzende Verbindung neben dem Oele flüchtig ist. Die Analysen zeigten, dass beide krystallinischen Verbindungen isomer sind und dass gegen Erwarten nicht die Nitratgruppe durch OC_2H_5 substituirt worden war.

Die Zersetzung war verlaufen nach der Gleichung: $C_5H_{10}N_2O_4 + NaOC_2H_5 = C_5H_9NO + C_2H_5.OH + NaNO_3$.

Wahl stellt dann noch ganz hypothetisch für die beiden krystallinischen Verbindungen Konstitutionsformeln auf, wie



und deren Verdoppelungen.

1) Inaugural-Dissertation, Bonn 1889.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. O. Wallach habe ich es unternommen, die interessanten Fragen über die Isomerieverhältnisse dieser Verbindungen zu untersuchen.

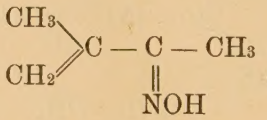
Schon gleich bei der Darstellung dieser Substanzen fand ich einen dritten krystallinischen Körper mit dem Schmelzpunkte 45°.

Dieser stellte sich nun ebenfalls als isomer mit den beiden erst genannten Isomeren heraus.

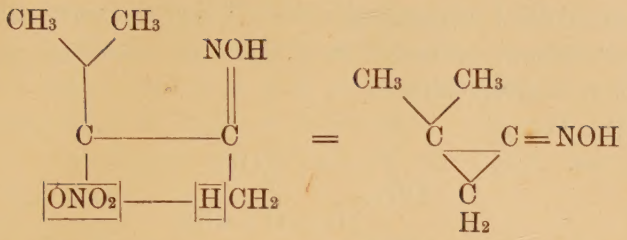
Der Kürze halber bezeichne ich von jetzt ab schon die drei Verbindungen näher und zwar die bei 45° schmelzende α-Oxim, die bei 68° schmelzende β-Oxim, die mit dem Schmelzpunkte 111° γ-Oxim.

Für drei Körper war es nun sicher nicht mehr statthaft, obige Formeln anzunehmen. Nach der ersten und zweiten Formel müsste durch den Austritt von Salpetersäure aus dem Amylennitrosat unbedingt eine Atomverschiebung stattgefunden haben. Eine solche war aber doch bei einer so einfachen Reaktion nicht zu erwarten. Die dritte Formel war auch wenig wahrscheinlich, da hierbei das Wasserstoffatom der Isonitrosogruppe im Nitrosat mit der Nitratgruppe ausgetreten wäre.

Tritt ein Wasserstoffatom einer der beiden Methylgruppen mit der Nitratgruppe aus, so resultirt die Verbindung

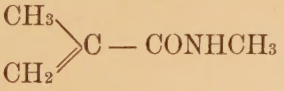


Ist dagegen ein Wasserstoffatom der alleinstehenden Methylgruppe im Nitrosat bei dem Salpetersäureaustritt betheiligt, so erfolgt die Bildung eines Trimethylenringes

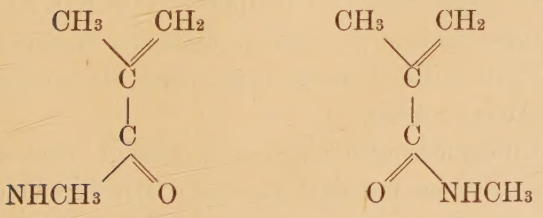


Diese Verbindung wäre ein Trimethylen, in welchem alle Wasserstoffatome an zwei Kohlenstoffatomen substituirt sind.

Da in neuerer Zeit die Isomerie so vieler Verbindungen durch die verschiedene Lagerung der Atome oder der Atomgruppen im Raume erklärt wird, so lag es nun sehr nahe, auch für diese drei Körper an derartige Isomerie zu denken. Eine Ergänzung zu der Le Bel-van't Hoffschen Theorie über die räumliche Atomlagerung haben V. Meyer und Auwers gebracht, indem zwei auch nur mit je einer Affinität als Achse verknüpfte, tetraëdrisch gedachte Kohlenstoffatome fähig seien, durch Drehung um die gemeinschaftliche Bindeachse sich in verschiedene bestimmte Gleichgewichtslagen einzustellen. Durch diese Annahme findet z. B. die Isomerie der beiden Benzildioxime eine Erklärung. Ganz analoge Fälle konnten auch hier vorliegen, etwa für die Formel:

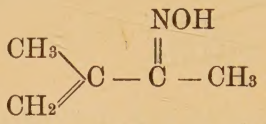


I. II.

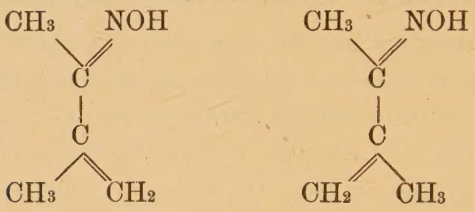


Im Falle I correspondirt die Methylengruppe mit dem Sauerstoffatom, während im 2. Falle die Methylgruppe mit letzterem correspondirt.

Die Formel

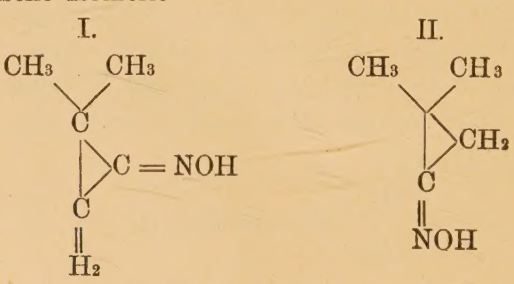


erlaubt dann vielleicht folgende Isomeriefälle:



Bei I stehen die beiden Methylgruppen in correspondirender, bei II in axialsymetrischer Stellung.

Vielleicht gestattet auch die Trimethylenformel eine physikalische Isomerie



so dass im ersten Falle die Gruppe $=C=NOH$ horizontal um die Achse rotirt, im zweiten Falle die Methylengruppe, in einem dritten Falle könnten auch noch die Methylgruppen um eine Achse rotiren.

Die Untersuchungen haben nun gezeigt, dass sicherlich keine physikalische Isomerie zwischen den drei Oximen be-

steht, ebenfalls keine Metamerie, sondern dass β- und γ-Oxim zum α-Oxim in einem polymeren Verhältnisse stehen.

Ich gehe jetzt über zum speciellen Theil der Arbeit. Dieselbe zerfällt in folgende Abschnitte:

I. Darstellung und Zersetzung des Amylennitrosates.
II. α-Oxim.
III. β-Oxim.
IV. γ-Oxim.
V. Umwandlung von β- und γ-Oxim in α-Oxim.
VI. Schlussbetrachtung.

I.

Darstellung und Zersetzung des Amylennitrosats.

Das Ausgangsprodukt, das Amylennitrosat, wurde nach der von Wallach[1]) angegebenen Vorschrift angefertigt aus Amylen der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum-Berlin.

11 cbcm Amylen wurden mit 10 cbcm Eisessig vermischt und in dieses Gemisch unter Kühlung in einer guten Kältemischung und unter Umschütteln in kleinen Portionen 7,5 ccm Salpetersäure eingetragen. Das Gemisch erstarrte bald zu einer Krystallmasse, welche von der Lauge befreit wurde durch Absaugen vermittelst der Wasserstrahlpumpe und Auswaschen mit wenig Eisessig. Das Präparat wurde auf einem unglasirten Thonteller getrocknet und dann möglichst bald[2]) mit Natriumäthylat zu den Oximen verarbeitet.

In einen geräumigen Kolben, der mit einem Rückfluss-

1) Annalen 248,162.

2) Wallach giebt in seiner Abhandlung an, dass das Amylennitrosat in geschlossenen Gefässen sehr bald eine Zersetzung erleidet, wodurch das Präparat sich verflüssigt und vollkommen zerstört wird. Er empfiehlt die Aufbewahrung des Rohproduktes in offenen flachen Gefässen. Von mir dargestelltes Amylennitrosat hat sich nach mehrtägigem Trocknen auf einem Thonteller in einem weiten offenen Becherglase einige Tage gehalten, bis ganz plötzlich unter heftiger Explosion eine Selbstentzündung des schön krystallinischen Präparates erfolgte. Möglicherweise rührte das eigenthümliche Verhalten von nicht vollkommener Reinheit des Amylens her, das vielleicht mit Substanzen mit dreifacher Kohlenstoffbindung verunreinigt war.

kühler in Verbindung steht und der 120 ccm absoluten Alkohol enthält, werden 4,6 gr Natrium eingetragen. Nach beendeter Reaktion lässt man die Lösung bis zur lauen Wärme erkalten und setzt 32 gr Amylennitrosat hinzu. Es tritt bald eine Reaktion ein unter Abscheidung von Natriumnitrat. — Hat man das Natriumäthylat zu weit abkühlen lassen, so geht die Reaktion zu langsam vor sich. Man hat dann etwas Wärme anzuwenden. Andererseits hat man wohl darauf zu achten, dass das Natriumäthylat nicht zu warm ist, da sonst die Reaktion zu heftig wird. — Das Produkt wird in Wasser gegossen, wodurch das Natriumnitrat in Lösung geht und ein Oel sich abscheidet, das nach einiger Zeit theilweise erstarrt. Das Oel wird möglichst von der wässerigen Flüssigkeit abgehoben. Letztere, welche trübe und alkoholhaltig ist, wird zur Entfernung des Alkohols mit Wasserdampf behandelt, dann bis zur gesättigten Lösung mit Kochsalz versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel, sowie auch das zuerst abgehobene, wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es geht zuerst Alkohol über, dann ein farbloses Oel, in welchem sich einzelne Krystalle von α-Oxim zeigen, die sich aber sehr bald in dem Oele wieder lösen. Später übergehendes Oel erstarrt bald theilweise. Es krystallisirt β-Oxim aus. Dann geht fast nur β-Oxim über, das im Kühlrohr schon erstarrt, so dass man darauf achten muss, dass letzteres sich nicht verstopft. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist das β-Oxim rein.[1]) Es hinterlässt aber dabei eine Lauge, welche sehr viel Oel enthält.

Wenn bei der Destillation mit Wasserdampf die Mengen des β-Oxims geringer werden, geht auch bald wieder ein Oel

1) Siedepunkt und Schmelzpunkt S. 28.

über, das erst nach einiger Zeit erstarrt und zwar zuerst zum β-Oxim, in späteren Fraktionen zum γ-Oxim. Zuletzt geht direkt erstarrendes γ-Oxim über, aber nur sehr wenig, so dass man am besten die Destillation unterbricht und den Kolbeninhalt mit Aether ausschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine Krystallmasse mit einem dicken Oele zurück. Von letzterem wird dieselbe getrennt durch Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe und geeignetes Behandeln auf unglasirtem Thon. Dieselbe stellt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines γ-Oxim[1]) vor. Die Gewinnung des α-Oxims gestaltet sich folgendermassen. In dem zuerst überdestillirten Alkohol sind bedeutende Mengen α-Oxim gelöst, das durch Versetzen des Alkohols mit conc. Kochsalzlösung als Oel ausfällt und durch Aether ausgezogen wird. Nach Verdunsten des Aethers erhält man durch Destillation im Vacuum[2]) hauptsächlich α-Oxim. Das Oel, das bei der Hauptdestillation mit Wasserdampf nach dem Alkohol übergeht, fängt man fraktionirt auf. Aus den ersten Fraktionen erhält man der Hauptmenge nach α-Oxim, aus den späteren β-Oxim. Zwischen α- und β-Oxim destillirt im Vacuum bei 100° und 22—25 mm Druck eine nicht erstarrende Flüssigkeit. Diese, sowie auch das beim Umkrystallisiren des β-Oxims zurückbleibende Oel, enthält höchst wahrscheinlich nur α-, β- oder auch γ-Oxim in bestimmtem Verhältnisse gemischt. Man unterwirft letztgenannte Flüssigkeiten einer nochmaligen fraktionirten Destillation mit Wasserdampf. Die erhaltenen ersten und letzten Fraktionen destillirt man im Vacuum, wodurch man noch α- und β-Oxim gewinnen kann oder man lässt die Fraktionen ausfrieren und saugt mit der

1) Schmelzpunkt: Seite 35.

2) Siedepunkt: Seite 13.

Wasserstrahlpumpe schnell und unter sehr guter Kühlung die Krystalle ab.

Eine quantitative Trennung der drei Oxime ist mir nicht gelungen. Dieselben sind zuletzt in der Lauge in einem solchen Verhältnisse vorhanden, dass weder fraktionirte Destillation noch grosse Kälte zu einem Ziele führt.

Mischt man pulverisirtes α-Oxim und β-Oxim auf einem Uhrglase mit Hülfe eines Spatels, so tritt innerhalb kurzer Zeit Verflüssigung ein. Den Schmelzpunkt drücken die beiden Verbindungen also gegenseitig in bedeutendem Masse herunter.

II.

α-Oxim.

Das α-Oxim, dessen Darstellung im vorigen Abschnitte beschrieben ist, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen rhombischen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 45° liegt. Bei constantem Druck von 25 mm siedet es unzersetzt bei 83—84° und erstarrt bei der Destillation sofort in der abgekühlten Vorlage. Zur Analyse wurde ein durch wiederholte Destillation im Vacuum gereinigtes Produkt angewandt, welches folgende Zahlen lieferte:

1) 0,1977 gr Substanz gab 0,4384 CO_2 = 0,11956 C
und 0,1624 H_2O = 0,01804 H
2) 0,1668 gr Substanz gab 0,3675 CO_2 = 0,10023 C
und 0,1372 H_2O = 0,01524 H
3) 0,1901 gr Substanz gab 24,9 ccm N bei 741 mm B
und 17° t.

	Berechnet für C_5H_9NO	Gefunden I	II	III
C	= 60,66	60,48	60,09	—
H	= 9,09	9,13	9,14	—
N	= 14,14	—	—	14,81

Die Zahlen zeigen, dass die Bildung des Körpers verlaufen ist nach der Gleichung: $C_5H_{10}N_2O_4 + NaOC_2H_5 = C_5H_9NO + C_2H_5OH + NaNO_3$.

Das α-Oxim ist äusserst leicht flüchtig und besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch. In Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther ist es sehr leicht und farblos löslich, weniger löslich ist es in Wasser. Besonders hervorzuheben ist die leichte Löslichkeit in Aether. Schon die Nähe von Dämpfen einer geöffneten Aetherflasche genügt, um das α-Oxim bald zu lösen. In geschmolzenem Zustande bricht die Verbindung die Lichtstrahlen sehr stark, ebenso verhält sich eine konzentrirte Lösung.

Kaliumpermanganat wird sofort reducirt, das Oxim verwandelt sich dabei in einen Körper von widerlichem, betäubenden Geruch. Mit verdünnten Säuren gibt es eine schön rothe Färbung, jedoch nicht bei Anwendung minimaler Mengen. Es scheint dies also auf einer geringen Verunreinigung zu beruhen. In Eisessig gelöst addirt das α-Oxim Brom, in trockner ätherischer Lösung wird Brom nicht sofort entfärbt. Mit Natronlauge gibt das α-Oxim eine weisse Verbindung, welche auf einen Thonteller gebracht, in glänzenden Schuppen zurückbleibt. Diese sind sehr leicht und farblos löslich in warmer Natronlauge und in Wasser, weniger löslich in Alkohol, fast unlöslich in Chloroform und Aether. Durch Einleiten von Kohlensäure in die konzentrirte wässerige Lösung der Natriumverbindung entsteht eine Trübung und

Abscheidung eines Oeles, das theilweise fest wird und anscheinend den Ausgangskörper darstellt.

Benzoyl-α-Oxim.

$C_5 H_8 NO . C_6 H_5 CO.$

Es war nun zunächst wichtig zu sehen, ob im vorhin besprochenen Körper die Isonitrosogruppe des Amylennitrosates erhalten geblieben war. Die meisten Oxime, welche diese Gruppe tragen, sind im Stande, wohl charakterisirte Benzoësäureester zu geben, indem der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch den Benzoylrest ersetzt wird. Janny[1]) stellte die Benzoylverbindung des Acetoxims dar, indem er gleiche Moleküle von letzterem und Benzoylchlorid zusammenbrachte. Beim Erwärmen entwich Salzsäure. Nach dem Versetzen mit Wasser erhielt er den Benzoësäureester.

Baumann[2]) theilte vor einiger Zeit in seiner Abhandlung mit, dass Alkohole aus wässerigen verdünnten Lösungen beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Form unlöslicher Benzoësäureester abgeschieden werden können. — Die Bildung der oben erwähnten Natriumverbindung liess eine Uebertragung der Baumann'schen Reaktion auf das α-Oxim aussichtsvoll erscheinen.

1,0 α-Oxim wurde in überschüssiger Natronlauge unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten schied sich die Natriumverbindung aus, welche aber auf Zusatz von Wasser wieder gelöst wurde. Unter Abkühlung und häufigem Umschütteln wurde tropfenweise soviel Benzoylchlorid hinzugefügt, bis nach kurzer Zeit der Geruch nach Benzoylchlorid

1) Ber. XVI, 170.
2) Ber. XIX, 3221.

nicht mehr verschwand. Nach Absorption des überschüssigen Benzoylchlorids, die durch fortgesetztes Schütteln der natronlaugehaltigen Flüssigkeit erreicht wurde, entstand eine körnige Masse, welche zur Befreiung etwa noch anhaftenden Benzoylchlorids mit Natronlauge zerrieben nnd dann nach darauffolgendem Auswaschen mit Wasser auf einem Thonteller getrocknet wurde. Die so erhaltene Substanz wurde mehrmals aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisirt und lieferte seidenartig glänzende Nadeln mit dem Schmelzpunkte 68—69°.

Die Analysen ergaben die Zahlen:

1) 0,1839 gr Substanz gab 0,4774 CO_2 = 0,1302 C
und 0,1118 H_2O = 0,012422 H
2) 0,1320 gr Substanz gab 0,3461 CO_2 = 0,09439 C
und 0,0825 H_2O = 0,009166 H
3) 0,2070 gr Substanz gab 12,6 ccm N bei 744 mm B und 15° t.

	Berechnet für $C_5H_8NOC_6H_5CO$	Gefunden I	II	III
C	= 70,93	70,79	71,50	—
H	= 6,40	6,75	6,94	—
N	= 6,42	—	—	6,98

Hieraus geht hervor, dass die Reaktion verlaufen ist nach der Gleichung: $C_5H_8N.OH + C_6H_5CO.Cl + NaOH = C_5H_8NOC_6H_5CO + NaCl + H_2O$.

An die Stelle des Wasserstoffatoms der Isonitrosogruppe ist also ein Benzoylrest getreten.

Das α-Oxim C_5H_8NOH hat einen dem bekannten Methylisopropylketoxim ähnlichen Geruch. Von diesem unterscheidet es sich nur durch einen Mindergehalt von 2 Wasser-

stoffatomen. Um zu beweisen, dass man es wirklich mit einem Körper zu thun hatte, der ganz andere Eigenschaften besitzt, wurde auch dieses Produkt dargestellt; zunächst also das Methylisopropylketon, das mit Hydroxylamin Methylisopropylketoxim liefert. Das Methylisopropylketon stellten Frankland und Duppa[1]) zuerst dar durch Erhitzen von Dimethylacetessigester mit alkoholischem Kali, wodurch neben Kaliumcarbonat und Alkohol das „dimethylirte Aceton" gebildet wird, welches bei 93,5° siedet.

Diese Darstellung des Ketons ist aber eine ziemlich schwierige, weil gerade der Dimethylacetessigester eine nicht leicht zu erhaltende Verbindung ist. Denselben Körper hat nun Münde[2]) erhalten aus isobuttersaurem und essigsaurem Calcium, indem er, wie Grimm[3]) das Propylmethylketon darstellte, die Calciumsalze in mit Thon beschlagenen Glasretorten erhitzte. Er bemerkt aber, dass die Destillation unter reichlicher Entwicklung von brennbaren Gasen vor sich geht und dass das Rohdestillat stark acetonhaltig ist.

E. Schmidt[4]) hat, um die überflüssige Zersetzung und Bildung von Gasen zu mässigen, die Darstellung dahin abgeändert, dass er ein Stahlrohr, welches mit den Calciumsalzen locker beschickt war, in einem Verbrennungsofen, wie er zu Elementaranalysen dient, erhitzte und zwar von hinten nach vorne mit der Erhitzung vorschreitend.

Ich habe nun zuerst die Methode nach Grimm versucht, verliess sie aber bald wegen der geringen Ausbeute und des zu reichlichen Auftretens von unverdichtbaren Gasen. Darauf arbeitete ich nach der Vorschrift von Schmidt,

---

1) Annalen 138,338. 2) Ber. VII, 1371.
3) Annalen 157,25. 4) Ber. V, 598.

fand aber, dass die Temperatur doch sehr leicht zu hoch wird und auch noch reichlich sich unverdichtbare Gase entwickelten, wenn auch nicht in dem Masse wie bei der Destillation aus Retorten. Das metallische Rohr ersetzte ich nun durch ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase. Für das Wichtigste hielt ich es, die Temperatur möglichst niedrig zu halten, die Substanzen (gleiche Moleküle isobuttersaures und essigsaures Calcium) möglichst fein zu pulvern und innigst zu mischen. Nachdem das Rohr locker beschickt und mit einem Kühler in Verbindung gebracht war, erhitzte ich von vorne nach hinten, indem ich jedesmal nach beendeter Reaktion die betreffenden Flammen auf ein Minimum reducirte, um im Entwicklungsrohr eine Condensation des Destillates zu verhüten. Die Reaktion kann man sehr gut beobachten und dadurch die nöthige Temperatur genau abmessen.

Bei vorsichtigem Arbeiten erhielt ich so fast kaum unverdichtbare Gase und eine reichliche Ausbeute von Methylisopropylketon. Daraus wurde nun das bekannte Oxim dargestellt, das Methylisopropylketoxim.

Nägeli hat dasselbe zuerst dargestellt analog anderen Acetoximen, indem er eine wässerige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit der genau äquivalenten Menge einer zehnprozentigen Sodalösung versetzte, dazu das Keton brachte und das Gemenge sich selbst überliess. Zur Lösung des Ketons fügte ich noch Alkohol hinzu. Nach Verlauf von wenigen Stunden war der Ketongeruch verschwunden. Nach einigen Tagen extrahirte ich mit Aether, hob und destillirte denselben ab. Den Rückstand brachte ich in den Fraktionskolben und sah, dass ich fast reines Oxim vor mir hatte, indem die Hauptmenge des Destillates innerhalb 6 Grad, zwischen 158 und 164°, überging. Bei wiederholter Destil-

lation destillirte die Hauptfraktion bei 160—161° corrigirter Temperatur, während Nägeli den Siedepunkt 157—158° angibt.

Dieses Oxim, das zum Vergleich mit meinem α-Oxim dienen sollte, hatte wohl einen demselben ähnlichen Geruch. Derselbe aber war bedeutend schwächer, als der des α-Oxims. Wären die beiden Körper gleich, so müsste ersteres gleich letzterem in einer guten Kältemischung erstarren. Die Erstarrung trat aber nicht einmal nach Hinzugeben eines Krystalls des zu vergleichenden Körpers ein.

Es war zu erwarten, dass das Methylisopropylketoxim gleich anderen Ketoximen mit Benzoylchlorid eine benzoësäureesterartige Verbindung gebe, wie auch das α-Oxim. Unter denselben Bedingungen wurde es mit Benzoylchlorid behandelt. Es sonderte sich bald eine ölige Flüssigkeit ab, die in guter Kältemischung weder allein noch nach Zugeben eines Krystalls des Benzoyl-α-Oxims fest wurde.

Durch die besonders grossen Unterschiede der Schmelzpunkte der Oxime als auch ihrer Benzoylverbindung war jetzt sicher bewiesen die Nichtidentität des Methylisopropylketoxims mit dem aus Amylennitrosat und Natriumäthylat erhaltenen α-Oxim.

Einwirkung von trockner Salzsäure auf das α-Oxim.

Die Oxime, welche den Charakter von allerdings nur sehr schwachen Basen besitzen, addiren unter gewissen Bedingungen auch H Cl, indem sie in Körper der allgemeinen Formel $R_2 = C = NOH . HCl$ übergehen. Schon durch Wasser wird die Salzsäure, die nur lose gebunden ist, wieder abgespaltet und der ursprüngliche Körper zurückgebildet.

Zur Darstellung dieser HCl-Additionsprodukte der Oxime führt Janny [1]) zwei Methoden an, indem er über reines Oxim trockne Salzsäure leitet oder letztere in die absolut trockne ätherische Lösung.

Ich löste das α-Oxim in absolutem Aether und leitete in die Lösung bei Abkühlung derselben mit Eiswasser trockne Salzsäure ein bis zur Sättigung. Es entstand sofort beim Einleiten ein weisser Niederschlag.

Aus der Lösung des Niederschlages in verdünntem Alkohol blieb nach Verdunsten desselben ein vom α-Oxim gänzlich verschieden riechendes Oel zurück. Die abgespaltete Salzsäure musste bei Anwesenheit von Wasser eine weitere Veränderung des zunächst gebildeten Oxims hervorgerufen haben, vielleicht unter Hydroxylaminabspaltung eine Ketonbildung oder auch eine HCl-Addition des zunächst gebildeten Oxims oder des Ketons analog der Bromaddition des Oxims in einem feuchten Lösungsmittel.

α-Oximbibromid.

$C_5 H_9 NOBr_2$

2,5 gr α-Oxim löste ich in 5,0 Eisessig und setzte unter Kühlung in einer Kältemischung Brom tropfenweise hinzu. Letzteres wurde sofort entfärbt. Die Hinzugabe des Broms fand so lange statt, bis die Farbe desselben nach kurzer Zeit nicht mehr verschwand. Aus der Eisessiglösung erhielt ich nach Verdunsten des Lösungsmittels nur bei Anwendung eines guten Kältegemisches langsam eine feste, weisse Masse. Ich versuchte nun, ob ein schnelleres Festwerden durch Schütteln mit Eiswasser zu erreichen sei, was auch Erfolg

1) Ber. XV, 170.

hatte. Das erstarrte Produkt brachte ich zur Reinigung auf einen porösen Thonteller. Das Bromid aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser umzukrystallisiren gelang nicht, selbst nicht nach häufigem Lösen in Alkohol und Fällen mit Eis. Die alkoholische Lösung reagirte vielmehr nach einiger Zeit stark sauer, aus ihr kam von selbst nur ein Oel heraus. Wahrscheinlich spaltet das Bibromid also leicht Bromwasserstoff ab.

Der Schmelzpunkt des Bibromids liegt bei 58°.

Zur Analyse wurde durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Eis aus destillirtem Wasser gereinigtes Material verwandt.

Die Brombestimmung nach Carius ergab folgende Zahlen:

0,1455 gr Substanz gab 0,2053 Ag Br
0,3076 „ „ „ 0,4343 „

Berechnet für	Gefunden	
$C_5 H_9 NO Br_2$	I	II
61,77	60,03	60,07

Eine eigenthümliche Reaktion zeigt die Verbindung, indem sie mit Natronlauge eine grüne Farbe annimmt, die aber bald wieder verschwindet; es hinterbleibt dann ein weisses Pulver.

Das Molekulargewicht des α-Oxims.

Zur Kenntniss der Konstitution der Oxime war es erforderlich, zunächst ihre Molekulargrösse zu bestimmen. Die Molekulargewichte wurden nach Raoult bestimmt sowohl in ätherischer Lösung durch Messung der Erhöhung des Siedepunktes, als auch in Eisessig-Lösung durch Messung

der Gefrierpunktserniedrigung. Es wurden dabei die von Beckmann[1]) eingeführten Apparate angewandt. Da erst vor kurzer Zeit die erstgenannte Raoult'sche Methode in die Praxis eingeführt ist, was lediglich durch die von Beckmann verbesserten Apparate geschehen ist, so dürften die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen von besonderem Interesse sein.

In den folgenden Tabellen bedeutet m die Gewichtsmenge Substanz in Gramm auf 100 gr Lösungsmittel berechnet, t die Erhöhung des Siedepunktes bezw. die Erniedrigung des Gefrierpunktes, woraus sich nach der Formel $M = E \frac{m}{t}$ das Molekulargewicht berechnen lässt. E ist die für jedes Lösungsmittel constante Zahl der molekularen Siedepunktserhöhung bezw. Gefrierpunktserniedrigung. Für Aether wurde als solche 20,9, für Eisessig 39 angewandt.

Das α-Oxim lieferte in ätherischer Lösung folgende Zahlen:

m	t	Gef. Mol.-G.	Molekular-Gewicht berechnet für $C_5 H_9 NO$ 99
0,980	0,24	85	
3,185	0,73	91	

1) Ztschr. für phys. Chemie III, 603, IV, 544.

In Eisessiglösung gab es die Zahlen:

m	t	Gef. Mol.-G.	Molekular-Gewicht berechnet für C_5H_9NO 99
0,8568	0,34	98	
2,016	0,787	100	

Hieraus ergibt sich, dass das Molekulargewicht des α-Oxims ein einfaches ist. Eine Dampfdichtebestimmung musste dasselbe Resultat liefern, falls der Körper unzersetzt vergasbar war. Dieselbe wurde ausgeführt nach der Methode von V. Meyer durch Luftverdrängung und zwar bei Anwendung des Naphtalindampfbades und Vergasung der Substanz in Wasserstoffatmosphäre. Ich erhielt folgende Zahlen:

0,0322 gr Substanz lieferte bei 751 mm B und 21° t 7.9 ccm verdrängte Luft.

Berechnete Dampfdichte	Gefunden
3,42	3,53
Berechn. Molekulargewicht	Gefunden
99	102

Demnach ist das Resultat der Raoult'schen Methoden bestätigt. Das α-Oxim hat also unzweifelhaft die einfache Molekularformel

$$C_5H_9NO.$$

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf das α-Oxim.

Durch die Darstellung des HCl-Additionsproduktes, des Natriumsalzes und der Benzoylverbindung ist bewiesen, dass

das α-Oxim noch die Isonitrosogruppe aus dem Amylennitrosat trägt.

Janny[1]) versuchte die Acetoxime mit Säuren zu spalten und fand, dass das Acetoxim und die niedrigen Homologen desselben meist schon beim Stehen mit verdünnten Säuren in der Kälte Wasser aufnehmen und Hydroxylamin abspalten, so dass die Isonitrosogruppe durch Sauerstoff ersetzt wird und ein Keton resultirt.

20,0 gr α-Oxim wurden mit ungefähr 190 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Diese Flüssigkeit nahm bald einen angenehmen Geruch nach Früchten an und eine schön rothe Farbe. Bei vorsichtigem Erhitzen löste sich das α-Oxim bald vollständig auf. Nach längerem Erhitzen trübte sich die Lösung und nahm eine etwas bräunliche Farbe an. Es destillirte ein specifisch leichtes Oel über. Das Destillat war anfangs farblos, später gelblich gefärbt. Die gelbe Farbe wurde allmählig intensiver. Die Flüssigkeit im Kolben, die sehr trübe geworden war, wurde erkalten gelassen und zu derselben noch 5 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzugesetzt, worauf sie der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde. Die Fraktionen, die ich dann erhielt, hatten einen von dem ersten Destillat verschiedenen Geruch und zwar mehr oder weniger nach Blausäure. Das zuerst übergegangene leichte und schwach gelbliche Oel wurde von mitübergegangenem Wasser getrennt, mit Chlornatrium getrocknet und destillirt. Der grösste Theil ging bei 98—102° über. Das Quecksilber des Thermometers befand sich bei dieser Temperatur vollkommen im Dampf. Das farblose Destillat besitzt einen angenehmen Geruch, verursacht aber bei stärkerem Aufriechen schmerzende Stiche im Kopfe und reizt zu Thränen.

---

1) Ber. XVI, 170.

Es gab mit fuchsinschwefliger Säure keine Rothfärbung, mit schwach ammoniakalischem Silbernitrat keinen Silberspiegel; es war also kein Aldehyd. Eine Hydroxylaminabspaltung aber hatte stattgefunden, denn der Rückstand im Kolben reducirte Fehling'sche Lösung.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

1) 0,1156 gr Substanz gab 0,2996 CO_2 = 0,081709 C
und 0,0998 H_2O = 0,01109 H

2) 0,0781 gr Substanz gab 0,2036 CO_2 = 0,055527 C
und 0,0691 H_2O = 0,007677 H

3) 0,1146 gr Substanz gab 0,2982 CO_2 = 0,081327 C
und 0,1002 H_2O = 0,011133 H

	Berechnet für C_5H_8O	Gefunden I	II	III
C =	71,42	70,68	71,10	70,96
H =	9,52	9,59	9,82	9,71

Der Process war also verlaufen nach der Gleichung:

$$C_5H_8NOH + H_2O = C_5H_8O + NH_2OH.$$

Die Isonitrosogruppe war also durch Sauerstoff ersetzt. Es war demnach ein Keton entstanden. Dasselbe zeichnete sich aus durch besonders leichte Oxydirbarkeit, indem es Kaliumpermanganat sofort reducirte.

Verhalten des Ketons C_5H_8O gegen Brom.

Es wurde die Beobachtung gemacht, dass in vollkommen trockner ätherischer Lösung das α-Oxim Brom nicht sofort entfärbte. Für die Annahme einer doppelten Kohlenstoffbindung sprach aber das Verhalten desselben gegen Brom in Eisessiglösung, sowie das Verhalten gegen Oxydationsmittel, ebenso die Existenz von Polymeren.

Es war nun sehr wichtig, das Verhalten des Ketons gegen Brom zu kennen.

In vollkommen trockner ätherischer Lösung, ebenso in Eisessig-Lösung nimmt das Keton mit grosser Leichtigkeit Brom auf.

Das Bromiren führte ich aus bei Anwendung eines Kältegemischs. Aus der ätherischen Lösung erhielt ich das Bromid durch Verdunstenlassen des Aethers, aus der Eisessig-Lösung durch Schütteln derselben mit Wasser. Das Bromid ist ein schweres Oel, das selbst bei Anwendung grosser Kälte nicht zum Erstarren zu bringen war.

Zur Analyse wurde das Additionsprodukt nur durch Behandeln mit Natronlauge von etwa überschüssigem Brom befreit, im Scheidetrichter getrennt und einige Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

Bei der Brombestimmung nach Carius gab

0,2904 gr Substanz 0,4212 Ag Br

Berechnet für	Gefunden
$C_5 H_8 O Br_2$	Br
65,57 Br	61,28

Obwohl die Zahlen nicht genau mit der Theorie übereinstimmen, so zeigen sie doch hinreichend, dass die erhaltene Flüssigkeit ein Bibromid ist. — Es lag leider nicht genug Material vor zu einem Versuche, durch Destillation eine Reinigung zu erreichen.

Rückbildung des α-Oxims aus dem Keton $C_5 H_8 O$.

Dass der im Körper $C_5 H_8 O$ enthaltene Sauerstoff ein Carbonylsauerstoff ist, das α-Oxim ein Hydroxylaminderivat, soll jetzt gezeigt werden. Hydroxylaminchlorhydrat wurde in bedeutendem Ueberschuss gegen die berechnete (gleiche Moleküle) Menge Keton in Wasser gelöst, mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Dazu wurde das Keton gegeben und soviel Alkohol, bis eine klare Lösung des

Ketons erfolgte. Schon nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit milchig, der Geruch des Ketons war verschwunden und deutlich der nach dem α-Oxim wahrnehmbar. Nach ungefähr 24 Stunden hatte die Flüssigkeit sich wieder geklärt und einige Kryställchen und Oeltropfen abgeschieden. Nach zwei Tagen war der grösste Theil des Oeles krystallinisch geworden. Die Krystalle erwiesen sich nach Form und Schmelzpunkt, der bei 45° lag, als identisch mit dem α-Oxim.

Die Rückbildung in das α-Oxim hatte nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$C_5 H_8 O + NH_2 OH = C_5 H_8 NOH + H_2O.$$

Dass für Oxime Bindungen wie $=C\begin{matrix}H\\NO\end{matrix}$ oder $=C\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}$ vollkommen ausgeschlossen sind und nur die Bindung $C=NOH$ möglich ist, hat V. Meyer[1]) bewiesen durch die Bildung von Ammoniak und Jodbenzyl, erhalten mit Jodwasserstoffsäure aus Benzylhydroxylamin, welches durch Spaltung des Benzylacetoxims mit Säuren gebildet wird.

$$NH_2 O C_7 H_7 + H_2 = C_7 H_7 OH + NH_3$$
$$C_7 H_7 OH + HJ = H_2O + C_7 H_7 J.$$

III.

β-Oxim.

Die Darstellung dieses prachtvoll krystallisirenden Körpers ist schon im ersten Theile der Arbeit angegeben.

Dass ich in der That den schon von Wahl[2]) charakterisirten Körper erhalten hatte, zeigte Folgendes:

1) Ber. XVI, 167.

2) Inaugural-Dissertation, Bonn 1889.

1) 0,1754 gr Substanz gab 0,3914 CO_2 = 0,11714 C
und 0,1481 H_2O = 0,01645 H
2) 0,2413 gr Substanz gab 29,8 ccm N bei 756 mm B
und 11° t.

Berechnet für C_5H_9NO		I	II
C	= 60,66	60,85	—
H	= 9,09	9,38	—
N	= 14,14	—	14,64

Der Schmelzpunkt des β-Oxims lag bei 67—68°, der Siedepunkt unter 25 mm Druck bei 129—134°, während Wahl den Siedepunkt bei 11 mm Druck und 120—122° fand. Die Verbindung war löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther und Alkohol. Mit Natronlauge bildete das β-Oxim keine feste Verbindung.

Eine feste Benzoylverbindung war nach Baumann nicht zu erhalten (vergl. Seite 36 „γ-Oxim").

Das Molekulargewicht des β-Oxims.

Das Molekulargewicht des β-Oxims wurde zunächst nach Raoult bestimmt und zwar mit denselben Apparaten, welche auch zur Bestimmung des α-Oxims dienten (vergl. Seite 22 „Das Molekulargewicht des α-Oxims").

Es wurden folgende Werthe erhalten:

In ätherischer Lösung:				In Eisessiglösung:		
m	t	Gef. Mol.-G.	Berechnetes Molekular-Gew.	m	t	Gef. Mol.-G.
0,7909	0,097	170	für $(C_5H_9NO)_2$	0,868	0,193	175
3,681	0,43	179	= 198	5,31	1,09	190

Hieraus ergibt sich, dass das Molekulargewicht doppelt so gross ist, als das Molekulargewicht des α Oxims.

In Folge einer Beobachtung, dass das β-Oxim im Rohr unzersetzt destillirte, unternahm ich eine Dampfdichtebestimmung des β-Oxims. Nach der Methode der Luftverdrängung von V. Meyer nahm ich dieselbe vor, indem ich die Substanz bei der Temperatur des Amylbenzoatdampfes (254°) in Wasserstoff zur Vergasung brachte. Dabei erhielt ich folgende Zahlen:

0,0556 gr Substanz gab bei 750 mm B und 22° t 7,6 ccm verdrängte Luft.

Dampfdichte:

Berechnet für $(C_5 H_9 NO)_2$	Gefunden
6,5	6,39

Berechnetes Mol.-Gew. für $(C_5 H_9 NO)_2$	Gefunden
198	185

Die Resultate zeigen demnach eine Uebereinstimmung mit den nach der Methode von Raoult erhaltenen.

Dissociation des β-Oxims.

Nach sämmtlichen Bestimmungen, sowohl den Raoult'schen als auch der Dampfdichtebestimmung, ist das Molekulargewicht des β Oxims etwas zu klein gefunden worden, woraus man vielleicht den Schluss ziehen dürfte, dass das β-Oxim sowohl in Lösung als auch in Dampfform theilweise dissocirt. Um zu prüfen, ob das β-Oxim in kleinere Molekeln zerfällt und ob dabei das monomolekulare α-Oxim gebildet wird oder andere Produkte resultiren, unternahm ich noch eine Bestimmung der Dichte des überhitzten Dampfes. Ich wählte die Temperatur des Diphenylamindampfes und beobachtete Folgendes:

0,0538 gr Substanz gab bei 749 mm B und 21° t als Endresultat 14,4 ccm verdrängte Luft.

Berechnete Dampfdichte für das monomolekulare α-Oxim	Gefunden
3,42	3,23

Berechnetes Mol.-Gew. für α-Oxim	Gefunden
99	93

Bis ungefähr zwischen dem 7. und 8. Kubikcentimetergrade ging die Luftverdrängung schnell vor sich. Dies würde also ungefähr einem normalen Molekulargewichte entsprochen haben. Die Luftverdrängung liess aber nicht nach, sondern ging ruckweise von und zu Kubikmillimeter weiter bis gegen Ende, wo nur eine ganz allmähliche Entwicklung wahrzunehmen war.

Nachdem 14,4 ccm Luft verdrängt war, war die Dissociation zu Ende. Das Niveau im Messcylinder war selbst nach mehreren Minuten nicht verändert. Nach dem Erkalten des Kolbens zeigten sich an der Wandung die charakteristischen Krystalle des α-Oxims, dünne rhombische Tafeln. Dieselben löste ich mit Aether heraus. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine deutlich nach dem α-Oxim riechende Krystallmasse zurück, die auch ebenso ungemein leicht in Aether löslich war. Mit Natronlauge gab sie eine feste Natriumverbindung, die sich durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser auszeichnete: Eigenschaften, die nur dem α-Oxim zukommen, nicht dem β-Oxim. Das β-Oxim war also in α-Oxim dissocirt. Dass diese Beobachtung richtig ist, wird durch die im 5. Theile zu beschreibenden Versuche bestätigt.

β-Oximbibromid.

$(C_5 H_9 NO)_2 Br_2$

Dass das β-Oxim in trockner ätherischer Lösung Brom nicht addirt, stellte Wahl[1]) schon fest. Ein Versuch, aus einem feuchten Lösungsmittel, aus Eisessig, zu einem Bromadditionsprodukt zu kommen, führte zu einem schön krystallisirenden Körper, der je nach der Konzentration der Lösung in schönen Nadeln oder naphtalinähnlichen Blättchen zu erhalten ist.

Ich verfuhr folgendermassen. In der doppelten Menge Eisessig löste ich das β-Oxim auf und versetzte die abgekühlte Lösung tropfenweise mit Brom, das sofort entfärbt wurde. Nach Verdunsten von Eisessig krystallisirten schöne Nadeln aus. Diese wurden durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Wasserzusatz gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei 102°. Die Ausbeute an Bromid war quantitativ. Mit Natronlauge zeigte dasselbe nicht die Farbenreaktion des α-Oximbibromids.

Die Brombestimmung nach Carius ergab die Zahlen:

0,26 gr Substanz lieferte 0,2733 Ag Br

0,1757 gr Substanz gab 0,1861 Ag Br

Berechnet für	Gefunden	
$(C_5 H_9 NO)_2 Br_2$	I	II
44,69	44,71	45,04

Durch Abspaltung von Bromwasserstoff geht das β-Oximbibromid über in das wohl charakterisirte

Monobrom-β-Oxim.

$C_{10} H_{17} N_2 O_2 Br$

Zu einer etwas mehr als berechneten Menge alkoholischer

1) Inaugural-Dissertation, Bonn 1889.

Kalilösung wurde eine Lösung des Bibromids in Alkohol hinzugefügt. Beim Erhitzen setzte sich sofort reichlich Bromkalium ab. Das Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser gegossen. Es entstand eine milchige Trübung und baldige Abscheidung eines Oeles, das nach einiger Zeit erstarrte. Man kann auch nach dem Abfiltriren des Bromkaliums direkt die alkoholische Lösung verdunsten lassen, wodurch man bei auffallendem Lichte gelblich erscheinende Krystalle erhält. Zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol liefert je nach der Konzentration der Lösung Nadeln oder prachtvolle, stark lichtbrechende, farblose Säulen mit dem Schmelzpunkte 87°.

Die Brombestimmung nach Carius ergab folgende Zahlen:

0,2299 gr Substanz lieferte		0,1580	Ag Br
0,2362 gr Substanz gab		0,1610	Ag Br
Berechnet für		Gefunden	
$C_{10} H_{17} N_2 O_2 Br$		I	II
28,88		29,24	29,00

Der Prozess war also verlaufen nach der Gleichung:
$C_{10} H_{18} N_2 O_2 Br + KOH = C_{10} H_{17} N_2 O_2 Br + KBr + H_2 O$.

Zersetzung des β-Oxims durch Schwefelsäure.

Wahl[1]) fand, dass die bei 68° schmelzende Verbindung beim Erhitzen mit Schwefelsäure (2 vol.) und Wasser (1 vol.) Hydroxylamin abspaltet und ein Oel liefert, das denselben Geruch hat, wie das bei der Zersetzung von Amylennitrosat und Natriumäthylat entstehende Oel. Im Anschlusse hieran wurden folgende Versuche ausgeführt.

5,0 gr β-Oxim wurden mit 15 ccm einer Mischung aus

1) Inaugural-Dissertation, Bonn 1889.

2 vol. conc. Schwefelsäure und 1 vol. Wasser versetzt. Eine vollkommene Lösung trat nicht bald ein in der Kälte, aber schon eine Reaktion. Die Flüssigkeit hatte einen anderen Geruch angenommen. Bei schwachem Erwärmen löste sich das β-Oxim vollends auf. Die Lösung nahm eine gelbliche, dann braune Färbung an bei weiterem Erhitzen. Sie wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die braune Farbe ging bald in eine röthliche über. Mit den Wasserdämpfen destillirte nur eine geringe Menge dicklicher gelber Oeltropfen. Der Rückstand im Kolben wurde im Ueberschuss mit Natronlauge versetzt. Es trat ein den Pyridinbasen eigener Geruch auf und alkalisch reagirende Dämpfe. Es wurde wieder mit Wasserdampf destillirt. In der Vorlage sammelte sich eine alkalisch reagirende Lösung von gelblicher Farbe an. Diese wurde mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und zur Trockne verdampft. Das Salz, welches zurückblieb, entwickelte mit Natronlauge neben Ammoniak starken pyridinähnlichen Geruch. In absolutem Alkohol war jedoch der grösste Theil unlöslich. Der Rückstand entwickelte mit Natronlauge Ammoniak. Die alkoholische Lösung wurde wieder bis zur Trockne eingedampft zu einem braunen hygroskopischen Salz, welches aber, obwohl das Ausziehen mit Alkohol und das Eindampfen der Lösung oft geschah, immer neben den pyridinähnlichen Körpern Ammoniak erkennen liess. Die Unbeständigkeit der Base machte eine nähere Untersuchung nicht möglich. Der alkalische Rückstand im Kolben wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten Spuren eines braunen empyreumatischen Oeles zurückliess. Nach dem Ansäuern des Kolbeninhaltes mit Schwefelsäure, Ausziehen mit Aether und Verdunsten des letzteren, hinterblieb eine feste, braune Masse, deren Geruch an rohen Holzessig erinnerte.

Der Versuch wurde nun in etwas anderer Weise wiederholt. Mit Schwefelsäure wurde nur schwach erhitzt und nach erfolgter Lösung Wasser zugesetzt, dann mit Wasserdampf destillirt. Der Kolbeninhalt färbte sich bald hellroth. Das Destillat enthielt bei Weitem mehr Oel als beim ersten Versuch. Dasselbe war auch nur schwach gelblich gefärbt und leicht beweglich. Erst nach längerer Destillation kam ein Oel von intensiv gelber Farbe. Die erste Fraktion zeigte einen schwachen Geruch nach dem Keton des α-Oxims. In der Hoffnung, mehr Keton zu erhalten, löste ich bei einem dritten Versuch das β-Oxim in der Schwefelsäure bei einer nur geringen Anwendung von Wärme und verdünnte nach erfolgter Lösung mit Wasser bis zur milchigen Trübung und destillirte darauf mit Wasserdampf. Es ging ein vollkommen farbloses Oel über mit intensivem Geruch nach dem Keton. Das Produkt im Kolben nahm gegen Ende eine hellrothe Farbe an. In der bestimmten Erwartung, das Keton zu erhalten, sonderte ich das farblose Oel vom Destillationswasser und versuchte unter gewöhnlichem Druck zu destilliren. Die Substanz im Siedekölbchen bräunte sich und schien sich zu zersetzen. Bis zu 160° stieg das Thermometer beständig, nur wenig Oel ging über, welches den Ketongeruch besass. Ich destillirte die noch nicht überdestillirte Substanz im Vacuum. Unter 21 mm Druck und 86° begann das Sieden. Ich erhielt drei Fraktionen. Bei 110—120° Aussentemperatur stieg das Thermometer innen von 86—100°. Bei 123—130° Aussentemperatur erhielt ich eine bei 94—100° übergehende Flüssigkeit. Bei einer Rektificirung des Destillates ging die Hauptmenge bei 94—97° über. Das Destillat zeigte ganz den angenehmen Geruch des α-Oxims, wurde aber nicht fest. Durch die Analyse erhielt ich keine auf eine Formel stimmenden Zahlen und fand

C = 65,00
H = 9,24
N = 9,08

Die Analysen führte ich aus nach den des Produktes des γ-Oxims mit Schwefelsäure, welches ähnliche Zahlen brachte. Die Flüssigkeit, die ich vor mir hatte, musste also ein Gemisch sein. Ich versetzte sie mit Natronlauge. Es bildete sich neben Oeltropfen ein weisser Niederschlag.

Der Rückstand im Kolben erwies sich als hydroxylaminhaltig, da Fehling'sche Lösung stark reducirt wurde.

Wahrscheinlich ist also das β Oxim durch die Schwefelsäure zunächst in α-Oxim zerlegt worden, welches dann das Keton C_5H_8O lieferte, dessen Geruch bei der Reaktion so eminent deutlich hervortrat.

Möglicherweise hat die ziemlich concentrirte Schwefelsäure aus diesen Körpern Condensationsprodukte gebildet.

IV.

γ-Oxim.

Die Gewinnung des γ-Oxims aus Amylennitrosat und Natriumäthylat ist im ersten Theile der Arbeit beschrieben. Dass ich das γ-Oxim, welches Wahl[1]) zuerst isolirt hat, wirklich erhalten hatte, zeigte der Schmelzpunkt, der bei 111° lag, und folgende Analyse.

0,2178 gr Substanz gab 0,4834 CO_2 = 0,1318 C
und 0,1789 H_2O = 0,01987 H

1) Dissertation 1889. Bonn.

Berechnet für C_5H_9NO	Gefunden
C = 60,66	60,52
H = 9,09	9,12

Das γ-Oxim giebt weder eine Natrium- noch eine Benzoylverbindung.[1])

Das Molekulargewicht des γ-Oxims.

Das Molekulargewicht dieses Oxims wurde ebenfalls nach Raoult mit Beckmann'schen Apparaten bestimmt (vergleiche: Seite 22 „Das Molekulargewicht des α-Oxims").

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes durch Messung der Siedepunktserhöhung bringt man am besten die Substanzen in Stücken in den Apparat. Deshalb habe ich das γ-Oxim, welches nur kleinkrystallinisch ist, theilweise umgeschmolzen, das Geschmolzene mit Krystallen zu einem Brei vermischt, so dass nach dem Erkalten zusammenhängende Massen gebildet waren. Die weissen Massen habe ich dann auch zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung angewandt. Es wurden erhalten folgende Zahlen:

In ätherischer Lösung:			In Eisessiglösung:		
m	t	Gef. Mol.-G.	m	t	Gef. Mol.-G.
1,897	0,17	233	3,598	0,6	234
5,148	0,43	250			

Bei diesen Resultaten war es auffallend, dass die Molekulargewichte viel höher gefunden wurden, als 198, sogar in einem Falle waren sie der dreifachen Molekel näher (297).

1) Vergl. β-Oxim Seite 28.

Es wurden deshalb noch Bestimmungen unternommen mit rein krystallinischem, nicht umgeschmolzenem γ-Oxim, zumal bei einem Versuche, das γ-Oxim zu bromiren, sich ergab, dass auf eine dreifache Molekularformel 2 Br addirt waren. Dass durch blosses Bromiren ein bimolekularer Körper in einen trimolekularen übergehen sollte, war nicht leicht anzunehmen.

Rein krystallinisches γ-Oxim gab nach der Gefriermethode in Eisessiglösung folgende Zahlen:

m	t	Gef. Mol.-G.
1,105	0,14	308
4,0208	0,581	270
5,788	0,84	269

Dem γ-Oxim kommt daher die dreifache Molekularformel zu. Dasselbe war also durch das oben beschriebene Umschmelzen theilweise dissocirt.

Die Raoult'schen Molekularbestimmungen, welche bis vor einiger Zeit rein empirische waren, aber vor Kurzem durch van t'Hoff ihre theoretische Begründung gefunden haben, geben also sichern Aufschluss über Isomerie oder Polymerie. Man sieht auch hier, dass mit Hülfe des erst kürzlich eingeführten und leicht handzuhabenden Apparates der Methode der Siedepunktserhöhung gute Bestimmungen zu erhalten sind (vergl. Seite 22 und 28).

Dissociation des γ-Oxims.

Die zuerst ausgeführten Raoult'schen Bestimmungen des γ-Oxims zeigen, dass durch blosses Umschmelzen das Oxim theilweise dissocirt.

Erhitzen des γ-Oxims im trocknen Rohr zeigte eine scheinbar ohne Zersetzung vor sich gehende Destillation. Nach dem Erkalten blieb aber nicht eine schöne weisse Krystallmasse zurück, wie das γ-Oxim im reinen Zustande ist, sondern eine von Oel durchsetzte gelbliche Masse.

Eine Dampfdichtebestimmung konnte also nicht direkt zu einem Resultate führen, vielleicht aber war es möglich, doch Schlüsse auf die Molekulargrösse zu ziehen. Es war auch von Interesse, zu sehen, welcher Art die beobachtete Zersetzung war.

Ich brachte deshalb in dem V. Meyer'schen Dampfdichteapparat für Wasserstoffatmosphäre die Substanz zur Vergasung unter Anwendung einer Temperatur, welche nur wenig über dem berechneten Siedepunkte[1]) in Wasserstoff lag, dann auch bei einer bedeutend höheren Temperatur.

Bei Anwendung des Amylbenzoatdampfbades erhielt ich Folgendes. Unter 751 mm B und 21° t gab 0,0536 gr Substanz eine sehr langsame Luftverdrängung von 7,3 ccm, was einer Dichte von 6,37 und einem Molekulargewicht von 184 entspräche.

Die Luftverdrängung fand so langsam statt, dass es unzweifelhaft ist, dass das γ-Oxim sich in Dissociation befand. Ich unterbrach die Bestimmung, da lange Zeit die Verdrängung nur äusserst wenig bemerkbar war.

Das Molekulargewicht musste also bedeutend höher sein als 184, was mit den Raoult'schen Bestimmungen zusammentrifft.

Es war nun aber doch interessant, den Punkt zu bestimmen, bei welchem bei 254° die Luftverdrängung vollkommen nachlässt, die Dissociation also zu Ende ist. Ich unternahm deshalb noch eine Bestimmung und fand unter

1) Wahl fand als Siedepunkt des γ-Oxims die Temperatur von 156—158° bei 11 mm Druck.

demselben Druck und derselben Temperatur aus 0,0564 gr γ-Oxim im Ganzen 8,5 ccm verdrängte Luft; dies entspricht einer Dampfdichte von 5,75 und einem Molekulargewicht von 166.

Aus diesem gefundenen Molekulargewicht kann man ohne Weiteres den Dissociationsgrad noch nicht ersehen, denselben aber daraus berechnen nach der Formel[1]) $100 . \frac{d-D}{(a-1)D}$. Das Resultat dieser Formel gibt die prozentische Anzahl der zerfallenen Moleküle. Mit d wird das berechnete, mit D das gefundene Molekulargewicht bezeichnet, mit a die Anzahl der zerfallenden Moleküle eines polymeren Körpers. Nimmt man an, das trimolekulare γ-Oxim wäre in 3 mol. α-Oxim zerfallen, so sind bei 254° von 100 Molekülen 39 dissocirt, während, wenn das γ-Oxim in ein Molekül β-Oxim und ein α-Oxim zerfällt, sogar 79% dissocirt sind.

Es war nun zu erwarten, dass bei höherer Temperatur vollkommene Dissociation stattfand.

Bei Anwendung des Diphenylamin-Dampfbades gab 0,0562 gr Substanz 15,7 ccm verdrängte Luft bei 751 mm B und 26° t.

Gefundene Dampfdichte	Berechnet für α-Oxim
3,19	3,42
Gefundenes Mol.-Gew.	Berechnet für α-Oxim
92	99

Das γ-Oxim zeigte bei 310° also das Molekulargewicht des α-Oxims. Um zu sehen, ob nun wirklich das α-Oxim entstanden war, kühlte ich den Meyer'schen Kolben schnell ab, löste den Inhalt mit Aether heraus und liess letzteren verdunsten. Es blieben zurück die in Form, Geruch

1) Naumann, Lehrbuch der Thermochemie.

und äusserster Flüchtigkeit charakteristischen Krystalle des α-Oxims.

Dass diese Beobachtung richtig ist, wird durch die im 5. Theile zu beschreibenden Versuche bestätigt.

γ-Oximbibromid.

$(C_5 H_9 NO)_3 Br_2$

Dass das γ-Oxim in ätherischer Lösung kein Brom aufnimmt, stellte Wahl[1]) fest. Ein Versuch, aus einem feuchten Lösungsmittel ein Bromadditionsprodukt zu erhalten, gelang.

Das γ-Oxim löste ich in der siebenfachen Menge Eisessig und setzte zu dieser Lösung unter Abkühlung ein Gemisch gleicher Volume Brom und Eisessig tropfenweise hinzu. Ich nahm verdünntes Brom, um nicht mehr Brom als bis zum Sättigungspunkt hinzuzusetzen. In viel Wasser gegossen fiel das Reaktionsprodukt als Oel aus, das nach einigen Stunden vollkommen erstarrte. Bei einem geringen Ueberschuss von Brom wurde das Produkt mit Wasser als gelbliches Oel gefällt, das nur sehr langsam fest wurde.

Die weisse Masse wurde zur Reinigung auf einen Thonteller gestrichen. Sie war unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Methylalkohol, Essigäther und Benzol, weniger leicht in Alkohol. Aus Lösungsmitteln kam die Substanz nur nach Verdunsten derselben heraus. Zur Reinigung des Präparates löste ich dasselbe mehrmals in Alkohol und fällte mit Eis, zuletzt mit Eis aus destillirtem Wasser. Der Schmelzpunkt lag bei 82°, war also durch das Bromiren bedeutend gefallen.

Die Analyse nach Carius ergab die Zahlen.

0,1704 gr Substanz lieferte 0,1393 Ag Br

1) Inaugural-Dissertation, Bonn 1889.

Berechnet für $(C_5 H_9 NO)_3 Br_2$	Gefunden
35,01	34,78

In der Hoffnung, aus dieser Verbindung eine krystallisirbare zu erhalten, versuchte ich durch H Br-Abspaltung zu einem Monobromid zu gelangen.

Monobrom-γ-Oxim.
$C_{15} H_{26} N_3 O_3 Br$

Die alkoholische Lösung des Bibromids wurde in eine alkoholische Kalilösung gebracht, die etwas mehr als die berechnete Menge KOH enthielt. Nach kurzem Erhitzen fand eine Abscheidung von Bromkalium statt. Das Produkt gab, in Eiswasser gegossen, ein bald erstarrendes Oel. Die weisse feste Masse konnte leicht aus Alkohol umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt lag bei 102°, war also durch die H Br-Entziehung gestiegen. Das Monobromid krystallisirt in schönen Nadeln.

Die Brombestimmung nach Carius ergab folgende Zahlen:

0,2502 gr Substanz lieferte 0,1218 Ag Br.

Berechnet für $C_{15} H_{26} N_3 O_3 Br$	Gefunden
21,27	20,71

Der Process war also verlaufen nach der Gleichung:
$C_{15} H_{27} N_3 O_3 Br_2 + KOH = C_{15} H_{26} N_3 O_3 Br + KBr + H_2O$.

Zersetzung des γ-Oxims durch Schwefelsäure.

5,0 gr γ-Oxim wurden in 15 ccm eines Gemisches aus 2 vol. Schwefelsäure und einem Volum Wasser durch vorsichtiges Erwärmen gelöst, wobei die Flüssigkeit sich gelb färbte und sehr stark den Geruch nach dem Keton des

α-Oxims annahm Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging ein schwach gelblich gefärbtes Oel über. Der Kolbeninhalt nahm eine schwach röthliche Farbe an. Das destillirte Oel wurde vom Wasser abgehebert, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der Vorlauf von 106--180° hatte den starken Geruch nach dem Keton des α-Oxims. Zwischen 190° und 209° ging der grösste Theil über, scheinbar aber unter Zersetzung des Produktes. Diese Fraktion hatte den eigenthümlichen Geruch des α-Oxims, wurde aber nicht einmal in einer guten Kältemischung fest. Ich destillirte nun das Produkt im Vacuum und erhielt bei ungefähr 22 mm Druck und von 85° an eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche nicht zum Erstarren zu bringen war. Nach einer wiederholten Destillation des Produktes im Vacuum nahm ich die zuerst übergegangene Flüssigkeit 86—89° zur Analyse, welche folgende Resultate lieferte:

	I	II
C	= 65,23	65,20
H	= 9,59	9,50
N	= 7,78	7,67

Diese Zahlen, welche auf eine Formel nicht zurückzuführen sind, deuten auf ein Gemenge. Ich versetzte das Produkt mit Natronlauge, worauf ein Theil der Substanz zu einer weissen Masse erstarrte, während ein anderer flüssig blieb.

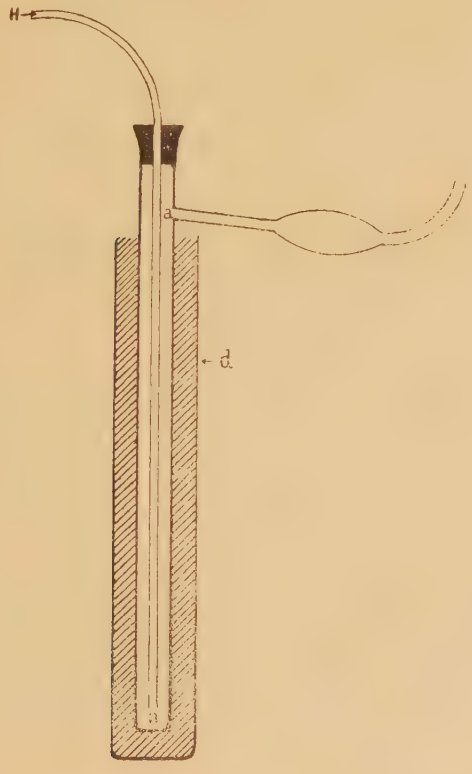
Nach Analyse und Verhalten gegen Natronlauge war offenbar dasselbe Gemenge entstanden, wie bei der Zersetzung des β-Oxims durch Schwefelsäure. Der Rückstand im Kolben reducirte ebenfalls Fehling'sche Lösung, was auf eine Hydroxylaminabspaltung schliessen lässt.

V.

Umwandlung der polymeren Oxime in das α-Oxim.

Aus den Dampfdichtebestimmungen ergibt sich, dass das β- und γ-Oxim bei 310° in einfache Molekeln zerfallen. Das γ-Oxim, das besonders leicht dissocirt, erhitzte ich einige Stunden im geschlossenen Rohr bis 310°. Es resultirte aber eine schwarze Masse, welche starken Pyridingeruch besass.

Eine Methode, analog den Dampfdichtebestimmungen ausgeführt, sollte zur Darstellung des α-Oxims aus den Polymeren führen.



Ein Glasrohr a von 65 cm Länge und 2 cm Durchmesser, welches mit einer angeschmolzenen Vorlage versehen war, wurde in einen Diphenylamin enthaltenden eisernen Cylinder gebracht. Eine dünne Glasröhre, die bis auf den Boden des Rohres (a) führte, wurde mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung gesetzt. Bei vollkommener Einschliessung des eisernen Mantels mit Asbest war leicht durch eine Bunsenflamme die erforderliche Höhe des Diphenylamindampfes (bis ungefähr d) erreicht. Das im Rohr a enthaltene polymere Oxim wurde überhitzt und die zersetzten Dämpfe wurden leicht durch langsamen Wasserstoffstrom in die abgekühlte Vorlage gebracht. Bei Mengen von Substanz wie 1,0 gr wurde die Zersetzung vollständig. In der Vorlage sammelte sich eine farblose Flüssigkeit an, die theilweise schon zu den charakteristischen Krystallen des α-Oxims erstarrte. Nachher ging eine gelbe Flüssigkeit über, welche die Krystalle wieder löste. Das Produkt erstarrte jedoch sofort in einem Kältegemisch und blieb dann, wenn gleich auf einem Thonteller von der Lauge befreit, krystallinisch.

Grössere Mengen z. B. 5,0 gr Substanz waren nicht auf einmal in dem Apparate zur Zersetzung zu bringen, indem schon zu früh die Destillation begann.

Um nun grössere Mengen zersetzen zu können, ohne dabei häufiger den Apparat aus dem Cylinder herausnehmen zu müssen, habe ich ein Kölbchen angebracht, welches so mit dem Wasserstoffapparat in Verbindung stand, dass der Wasserstoff erst dasselbe passiren musste. Die Substanz wurde aus dem Kölbchen in das Rohr a destillirt und zwar so, dass nur wenig überdestillirte oder nur mit dem Wasserstoff mitgerissen wurde. Dieser Apparat hat gegen den anderen auch den Vortheil, dass die Dämpfe der Substanz die heisse Stelle zweimal passiren.

Zur Zersetzung von ungefähr 7,0 gr β- oder γ-Oxim sind einige Stunden erforderlich, wenn man ein Produkt erhalten will, das soviel α-Oxim enthält, dass dasselbe aus dem Destillate zu isoliren ist. Nachdem ich einmal innerhalb weniger Minuten 5,0 gr β-Oxim herüberdestillirt hatte, erhielt ich eine in einem guten Kältegemisch nicht erstarrende Flüssigkeit. Die Dissociation war noch nicht vollkommen, indem eine Menge von polymeren Molekülen der zerlegenden Wirkung der Hitze entgangen war. Dieser Versuch zeigte aber, dass in der That ein Gemenge von β- und α-Oxim flüssig ist.

Das nach angeführter Methode zersetzte β- beziehungsweise γ-Oxim wurde nach dem Festwerden in einer Kältemischung auf einen Thonteller gebracht, um die Krystalle von der Lauge, welche brenzliche Stoffe enthielt, zu befreien und darauf wiederholt im Vacuum destillirt. Das Destillat zeigte sich als vollkommen identisch mit dem α-Oxim, es besass dieselbe Krystallform, Flüchtigkeit und Löslichkeit und denselben charakteristischen Geruch. Der Schmelzpunkt lag bei 45°, der Siedepunkt bei 82—83° unter 20 mm Druck. Das Produkt zeigte auch dasselbe Verhalten gegen Natronlauge und Benzoylchlorid. Die Benzoylverbindung schmolz, wie auch die des α-Oxims, bei 68—69° und hatte dieselbe Krystallform. Mit verdünnter Schwefelsäure spaltete das Destillationsprodukt ebenfalls Hydroxylamin ab unter Bildung des Ketons C_5H_8O.

Das β- und γ-Oxim waren, abgesehen von geringer Theerbildung, vollkommen in das α-Oxim umgewandelt.[1])

1) Ich habe hervorgehoben, dass bei der Trennung von α-, β- und γ-Oxim Flüssigkeiten zurückbleiben, aus denen weder durch Crystallisation noch durch Destillation feste Oxime zu erhalten sind, die aber wahrscheinlich nur Gemische derselben sind. Mit Hilfe des beschriebenen Apparates habe ich diese destillirt und noch α-Oxim aus ihnen gewonnen.

VI.

Schlussbetrachtung.

Gegen Erwarten wird bei der Reaktion zwischen Amylennitrosat und Natriumäthylat nicht die Nitratgruppe durch OC_2H_5 substituirt, sondern es tritt Salpetersäure aus dem Amylennitrosat aus, indem neben Natriumnitrat und Alkohol drei Verbindungen der empirischen Formel C_5H_9NO gebildet werden.

Molekulargewichtsbestimmungen haben ergeben, dass die Verbindungen polymer sind.

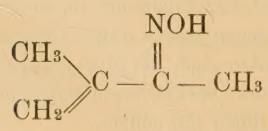
Die monomolekulare Verbindung wurde mit α-Oxim bezeichnet, die bimolekulare mit β-Oxim und die trimolekulare mit γ-Oxim. Bei der Aufstellung einer Strukturformel für das α-Oxim ist folgendes zu berücksichtigen:

1. Das α-Oxim liefert eine Natriumverbindung und einen Benzoësäureester. Es spaltet mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin ab und bildet ein Keton der Formel C_5H_8O, welches mit Hydroxylamin wieder α-Oxim liefert.

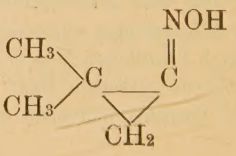
Es ist somit ein wahres Oxim und enthält unzweifelhaft die Gruppe $=C=N.OH$.

2. Wie schon in der Einleitung erwähnt, kommen unter der Annahme, dass keine Atomverschiebung stattgefunden hat, bei der Frage der Constitution des Oxims $C_5H_8:NOH$ zwei Formeln in Betracht. Dieselben mögen hier noch einmal Platz finden:

I.

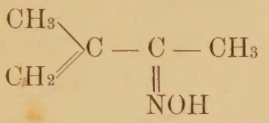


II.



3. Das α-Oxim addirt in Eisessig-Lösung mit Leichtigkeit 2 Brom. Es ist leicht oxydirbar mit Kaliumpermanganat. Es bildet Polymere. Das entsprechende Keton addirt in vollkommen trockner und in feuchter Lösung ungemein leicht 2 Atome Brom. Die Annahme einer doppelten Kohlenstoffbindung ist somit gerechtfertigt.

Für das α-Oxim ist demnach die Formel



anzunehmen.

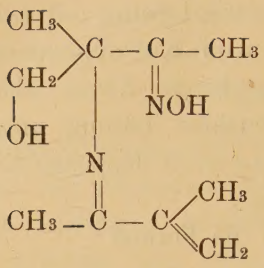
Die Polymeren, β- und γ-Oxim, können leicht in α-Oxim und seine Derivate umgewandelt werden.[1]) Unter bestimmten Bedingungen reagiren beide derart mit Schwefelsäure, dass Hydroxylaminabspaltung stattfindet und der Geruch nach dem Keton des α-Oxims stark hervortritt.

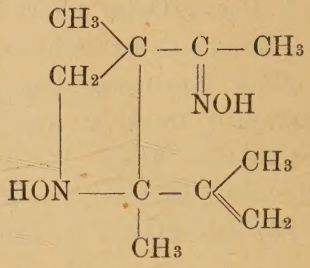
β- und γ-Oxim addiren in Eisessiglösung 2 Atome Brom. Die Bromadditionsprodukte spalten leicht mit alkoholischem Kali Bromwasserstoff ab.

Was die Constitution der polymeren Oxime betrifft, so kann man annehmen, dass beide eine doppelte Kohlenstoffbindung enthalten.

Bei der Vereinigung zweier Moleküle α-Oxim zu β-Oxim könnten etwa Körper folgender Formeln resultiren, indem also eine doppelte Kohlenstoffbindung gesprengt würde, das eine Kohlenstoffatom eine Hydroxylgruppe aufnähme, das andere mit dem Stickstoff in Bindung träte oder aber, indem einerseits eine doppelte Bindung einer Isonitrosogruppe, andererseits eine zweier Kohlenstoffatome gelöst würde und die entsprechenden Atome gegenseitig in Bindung träten:

1) Das γ-Oxim zerfällt schon durch blosses Umschmelzen theilweise in einfachere Molekele, wie aus den Versuchen (Seite 36) hervorgeht.





Ganz analog könnte noch ein Mol. α-Oxim aufgenommen werden, so dass das γ-Oxim resultirt.

Dass diese Oxime keine Benzoësäureester geben, lässt sich durch das hohe Molekulargewicht derselben erklären.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1889/90 und Sommersemester 1890 im chemischen Universitätslaboratorium zu Göttingen ausgeführt.

Die Raoult'schen Bestimmungen wurden im physikalischen Institute zu Göttingen ausgeführt und verdanke ich dieselben der werthvollen Unterstützung des Herrn Dr. W. Nernst.

Zu ganz besonderem Danke jedoch bin ich Herrn Prof. Dr. O. Wallach verpflichtet für die vielseitige Anregung, welche derselbe mir während der ganzen Zeit meines Studiums zu Theil werden liess.